

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-060675
(43)Date of publication of application : 03.03.1998

(51)Int.Cl. C23F 11/12
C23F 11/12
C09K 15/06

(21)Application number : 09-142156 (71)Applicant : NALCO CHEM CO
(22)Date of filing : 30.05.1997 (72)Inventor : BATTON CAROL B
CHEN TZU-YU
TOWERY CHRISTOPHER C

(30)Priority

Priority number : 96 657724 Priority date : 30.05.1996 Priority country : US

(54) ANTICORROSIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To protect the surface of a metal from corrosion in aq. and nonaq. solns. by forming the composition from a mixture of the fatty acid esters of sorbitan usually used as a surfactant.

SOLUTION: This anticorrosive composition for the surface of a metal contains a surfactant contg. ≥ 1 kind of the fatty acid ester of sorbitan and a surfactant contg. ≥ 1 kind of the polyoxyethylene derivative of the fatty acid ester of sorbitan. The composition is used in aq. and nonaq. fluids in accordance with the surfaces of metals including the surfaces of iron-contg. copper, copper and copper alloy, the composition is low in toxicity, and hence the composition is considered to be environmentally allowable. Further, the first surfactant and an emulsifier different from the second surfactant can be added to the composition to stabilize it against the transportation, handling and storage.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.05.2004
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.10.2007

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The constituent for corrosion prevention containing the first surface active agent containing at least one sort of sorbitan fatty acid esters, and the second surface active agent containing the polyoxyethylene derivative of at least one sort of sorbitan fatty acid esters of a surface of metal.

[Claim 2] The constituent according to claim 1 whose weight ratios of the first surfactant to the second surfactant are 1:3-2:1.

[Claim 3] The constituent according to claim 1 which contains further a different emulsifier also from the first surfactant and the second surfactant.

[Claim 4] The constituent according to claim 3 which is what is chosen from the group which said emulsifier becomes from polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, and polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate.

[Claim 5] said first surfactant: -- second surfactant: -- the weight ratio of an emulsifier -- 1:3:0.4 to 2:1:0.3 it is -- constituent according to claim 3.

[Claim 6] The constituent according to claim 1 chosen from the group which at least one sort of sorbitan fatty acid esters in the first surface active agent become from sorbitan tristearate, sorbitan monostearate, sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monooleate, sorbitan sesquioleate, and sorbitan trioleate.

[Claim 7] The polyoxyethylene derivative of at least one sort of sorbitan fatty acid esters in said second surface active agent Polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, Polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, Polyoxyethylene 4 sorbitan monostearate, polyoxyethylene 20 sorbitan tristearate, The constituent according to claim 1 chosen from the group which consists of polyoxyethylene 20 sorbitan monooleate, polyoxyethylene 5 sorbitan monooleate, and polyoxyethylene 20 sorbitan trioleate.

[Claim 8] At least one sort of sorbitan fatty acid esters in the first surface active agent Sorbitan tristearate, sorbitan monostearate, sorbitan monolaurate, Sorbitan monopalmitate, sorbitan monooleate, sorbitan sesquioleate, It is chosen out of the group which consists of sorbitan trioleate. And the polyoxyethylene derivative of at least one sort of sorbitan fatty acid esters in said second surface active agent Polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, Polyoxyethylene 20

sorbitan monopalmitate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, Polyoxyethylene 4 sorbitan monostearate, polyoxyethylene 20 sorbitan tristearate, The constituent according to claim 1 chosen from the group which consists of polyoxyethylene 20 sorbitan monooleate, polyoxyethylene 5 sorbitan monooleate, and polyoxyethylene 20 sorbitan trioleate.

[Claim 9] The constituent according to claim 6 which is what is chosen from the group which this emulsifier becomes from polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, and polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate, including further a different emulsifier also from the first surfactant and the second surfactant.

[Claim 10] The constituent according to claim 7 which is what is chosen from the group which this emulsifier becomes from polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, and polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate, including further a different emulsifier also from the first surfactant and the second surfactant.

[Claim 11] The constituent according to claim 8 which is what is chosen from the group which this emulsifier becomes from polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, and polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate, including further a different emulsifier also from the first surfactant and the second surfactant.

[Claim 12] said first surfactant: -- second surfactant: -- the weight ratio of an emulsifier -- 1:3:0.4 to 2:1:0.3 it is -- constituent according to claim 9.

[Claim 13] said first surfactant: -- second surfactant: -- the weight ratio of an emulsifier -- 1:3:0.4 to 2:1:0.3 it is -- constituent according to claim 10.

[Claim 14] said first surfactant: -- second surfactant: -- the weight ratio of an emulsifier -- 1:3:0.4 to 2:1:0.3 it is -- constituent according to claim 11.

[Claim 15] An approach including the thing which control corrosion for the constituent containing the first surface active agent which is the approach of preventing the corrosion of the surface of metal in contact with the fluid contained in the fluidic system in industry, and contains at least one sort of sorbitan fatty acid esters in such a fluid, and the second surface active agent containing the polyoxyethylene derivative of at least one sort of sorbitan fatty acid esters effectively and to do for amount addition.

[Claim 16] The approach according to claim 15 chosen from the group which at least one sort of sorbitan fatty acid esters in the first surface active agent become from sorbitan tristearate, sorbitan monostearate, sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monooleate, sorbitan sesquileate, and sorbitan trioleate.

[Claim 17] The approach according to claim 15 of containing further a different emulsifier also from the first surfactant and the second surfactant.

[Claim 18] The approach according to claim 17 of being what is chosen from the group which said emulsifier becomes from polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, and polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate.

[Claim 19] The polyoxyethylene derivative of at least one sort of sorbitan fatty acid esters in said second surface active agent Polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, Polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, Polyoxyethylene 4 sorbitan monostearate, polyoxyethylene 20 sorbitan tristearate, The approach according to claim 15 chosen from the group which consists of polyoxyethylene 20 sorbitan monooleate, polyoxyethylene 5 sorbitan monooleate, and polyoxyethylene 20 sorbitan trioleate.

[Claim 20] At least one sort of sorbitan fatty acid esters in the first surface active agent Sorbitan tristearate, sorbitan monostearate, sorbitan monolaurate, Sorbitan monopalmitate, sorbitan monooleate, sorbitan sesquioleate, It is chosen out of the group which consists of sorbitan trioleate. And the polyoxyethylene derivative of at least one sort of sorbitan fatty acid esters in said second surface active agent Polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, Polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, Polyoxyethylene 4 sorbitan monostearate, polyoxyethylene 20 sorbitan tristearate, The approach according to claim 15 chosen from the group which consists of polyoxyethylene 20 sorbitan monooleate, polyoxyethylene 5 sorbitan monooleate, and polyoxyethylene 20 sorbitan trioleate.

[Claim 21] The approach according to claim 16 of being what is chosen from the group which this emulsifier becomes from polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, and polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate, including further a different emulsifier also from the first surfactant and the second surfactant.

[Claim 22] The approach according to claim 18 of being what is chosen from the group which this emulsifier becomes from polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, and polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate, including further a different emulsifier also from the first surfactant and the second surfactant.

[Claim 23] The approach according to claim 19 of being what is chosen from the group which this emulsifier becomes from polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, and polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate, including further a different emulsifier also from the first surfactant and the second surfactant.

[Claim 24] The approach according to claim 15 the weight ratios of the first surfactant to said second surfactant are 1:3-2:1.

[Claim 25] said first surfactant: -- second surfactant: -- the weight ratio of an emulsifier -- 1:3:0.4 to 2:1:0.3 it is -- approach according to claim 21.

[Claim 26] said first surfactant: -- second surfactant: -- the weight ratio of an emulsifier -- 1:3:0.4 to 2:1:0.3 it is -- approach according to claim 22.

[Claim 27] said first surfactant: -- second surfactant: -- the weight ratio of an emulsifier -- 1:3:0.4 to 2:1:0.3 it is -- approach according to claim 23.

[Claim 28] The approach according to claim 15 pH of a fluid is 4-9.

[Claim 29] The approach according to claim 15 of adding a constituent in a fluid so that the concentration of the constituent in a fluid may be set to 0.1-500 ppm.

[Claim 30] The approach according to claim 21 of adding a constituent in a fluid so that the concentration of the constituent in a fluid may be set to 0.1-500 ppm.

[Claim 31] The approach according to claim 22 of adding a constituent in a fluid so that the concentration of the constituent in a fluid may be set to 0.1-500 ppm.

[Claim 32] The approach according to claim 23 of adding a constituent in a fluid so that the concentration of the constituent in a fluid may be set to 0.1-500 ppm.

[Claim 33] The approach according to claim 15 the temperature of a fluid is 20 degrees C - 290 degrees C.

[Claim 34] The approach according to claim 15 a fluid is an aqueous fluid.

[Claim 35] The approach according to claim 15 a fluid is a non-aqueous fluid.

[Claim 36] The approach according to claim 15 chosen from the group to which the hydraulic system in industry becomes a cooling water system, a boiler system, a heat transfer system, an oil manufacture system, pulp and a paper-making system, food and a drink system, and a list from a machine cooling system.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] This invention relates to protecting a surface of metal from the corrosion in the steam in aqueous and a non-aqueous hydraulic system, and a liquid. Furthermore, this invention relates to a detail at a corrosion prevention constituent and its operation.

[0002] The corrosion of the metal member in a plant causes a halt of a plant at destruction of a system, and the time. Furthermore, the corrosion accumulated in the surface of metal reduces the thermal conductivity between a surface of metal, water, or other warm treatment media, therefore corrosion reduces the effectiveness of actuation of a system. Therefore, corrosion will raise a maintenance and a manufacturing cost.

[0003] The general approach is a thing which receive corrosion and for which corrosion inhibitor is added in the fluid of such a system most. However, the corrosion inhibitor by which the current activity is carried out is non-biodegradability, is toxicity, or is these both, and that application is restricted.

[0004] The corrosion inhibitor most generally used in the boiler system is a counteractive amine and a film plasticity amine. Although the mixture of an amine and an amine is generally effective to the corrosion of steel and other iron content metals, there are many problems in the activity of the amine in corrosion inhibitor.

[0005] In the first place, an amine forms corrosive high ammonia in the bottom of existence of a lifting, especially oxygen for decomposition very much to copper and a copper alloy in an elevated temperature. Therefore, the corrosion inhibitor containing an amine is not desirable in the system containing copper and a copper alloy.

[0006] Furthermore, in food processing, beverage production, a waste heat power

generating plant, and many applications including drugs manufacture, the activity of an amine is regulated for the problem of the taste and an odor. Therefore, in many of these applications, the etching reagent is not used at all. Therefore, these systems are easy to be corroded and the maintenance cost and the rate of destruction of equipment are high.

[0007] U.S. Pat. No. 5,368,775 has indicated how to control the acid which causes corrosion. In one approach, the film thin as barrier between an acidic solution and the surface of metal protected is used. In order to form such a thin film, the octadecyl amine or a long-chain amine like azole is used. The second approach needs addition of a counteractive amine, in order to neutralize an acid and to raise pH. The optimal amine in this approach is indicated to be the thing with high and basicity which has low molecular weight. As an example of a counteractive amine, cyclohexylamine, dimethylamine, a trimethylamine, a morpholine, and methoxy propylamine were illustrated.

[0008] In this invention, the mixture of two sorts of compounds usually used as a surfactant protects a surface of metal from corrosion in aqueous and a non-aqueous solution to a surprising thing.

[0009] The PCT application number AU 84/00215 is indicating the fizz biocide containing the corrosion inhibitor for controlling corrosive [of an alcoholic chloro HEKISHIJIN solution, the foaming agent which explodes quickly, aerosol propellants, and an alcoholic chloro HEKISHIJIN solution]. this foaming agent that explodes quickly -- as that one component -- a surface active agent -- ethoxyl-ized sorbitan ester is included preferably. This surfactant acts as an emulsifier. The example of a desirable emulsifier contains a fatty alcohol ethoxy rate in ethoxyl-ized sorbitan stearate, palmitate and oleate, a nonyl phenol ethoxy rate, and a list.

[0010] U.S. Pat. No. 3,977,994 is indicating the rust prevention constituent. This constituent is the mixture of an organic acid, N-alkyl or cycloalkyl permutation ethanolamine, and water. In a certain case, this constituent may also contain at least one sort of emulsifiers, in order to enable emulsification of an organic acid and ethanolamine. The example of an emulsifier contains a sorbitan derivative.

[0011] This prevention effectiveness does not originate in the mixture of a component or a component, and is not based on addition of a surfactant. In fact, it is indicated about that effectiveness as corrosion inhibitor that this patent tested the surfactant independently. It was found out that this surfactant is ineffective as corrosion inhibitor.

[0012] U.S. Pat. No. 5,082,592 is indicating the approach of preventing the corrosion of the ferrous metal in the radical containing anion acid ** like the alkali-metal salt of boric acid, a molybdic acid, a nitric acid / nitril, and the water solution containing a nonionic surface active agent.

[0013] In this description, a nonionic surface active agent raises the corrosion prevention nature of an anion. The tightness of this anion is acquired by that adsorption in a surface of metal and the interface between solutions. It is thought that simultaneous adsorption of a nonionic surface active agent makes surface concentration of an anion max by shielding the repulsive force of an anion.

[0014] the EPO patent 0th -- 108 536 B1 is indicating the approach of protecting a surface of metal from corrosion. The constituent of corrosion inhibitor and a thickener is used for this approach. This corrosion inhibitor contains the carboxylate of sorbitan. In combination with a thickener, corrosion inhibitor is pseudo-plasticity and thixotropic properties. If this constituent is left, it will form gel. This constituent forms elasticity flexibility coating which can be replaced with the paint and the varnish which are often used, lacquer, plastics, and metal coating, in order to protect a surface of metal from corrosion. Therefore, there is a strong demand to the toxic low corrosion tightness non-amine which is the substitute permitted more on an environment.

[0015] This invention gives the constituent for corrosion prevention (you may use in a liquid, a gas phase, or both phases) with which it was improved for using in aquosity and a non-aqueous fluidic system about iron content copper, copper, and almost all surfaces of metal including a copper alloy front face. According to this invention, this constituent for corrosion prevention includes the combination of two or more sorts of surfactants.

[0016] It sets like 1 voice and the combination of the polyoxyethylene derivative of a sorbitan fatty acid ester and a sorbitan fatty acid ester is offered. This combination gives the constituent for corrosion prevention which does not contain an amine, namely, is considered that toxicity is permitted low and more on an environment.

[0017] It sets like 1 voice and the constituent for corrosion prevention containing at least two sorts of surfactants is offered. Although a field side activator shows some corrosion prevention nature in the conditions of an independent kind, the synergistic effect will be observed if two sorts of these surfactants exist simultaneously. The first surface active agent is characterized by being a sorbitan fatty acid ester, and is chosen from the group which consists of sorbitan tristearate, sorbitan monostearate, sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monooleate, sorbitansesquiolate, and sorbitan trioleate. It is characterized by the second surface active agent being the polyoxyethylene derivative of a sorbitan fatty acid ester. Polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, Polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, Polyoxyethylene 4 sorbitan monostearate, polyoxyethylene 20 sorbitan tristearate, It is chosen out of the group which consists of polyoxyethylene 20 sorbitan monooleate, polyoxyethylene 5 sorbitan monooleate, and polyoxyethylene 20 sorbitan trioleate.

[0018] Setting like 1 voice, the weight ratios of the surface active agent which is a sorbitan fatty acid ester to the surface active agent which is the polyoxyethylene derivative of a sorbitan fatty acid ester are about 1:3 - abbreviation 2:1.

[0019] It sets like 1 voice and is added by the system which should be processed on the administration level whose combination of at least two sorts of surface active agents is about 0.1 ppm - about 500 ppm. It sets like 1 voice and the compound containing the surface active agent for corrosion prevention whose about 60% about 40% of this surface active agent is a sorbitan fatty acid ester, and is the polyoxyethylene derivative of a sorbitan fatty acid ester is offered, including a surface active agent about 1% to about 50%.

[0020] Setting like 1 voice, this invention offers the approach of reducing the corrosion of the surface of metal by the corrosive solution. This constituent contains the first surfactant and second surfactant including the process of this approach adding the constituent for corrosion prevention in a solution. Setting like 1 voice, this invention offers the approach of reducing the corrosion of the surface of metal by the corrosive solution. This constituent includes the combination of the polyoxyethylene derivative of a sorbitan fatty acid ester and a sorbitan fatty acid ester including the process of this approach adding the constituent for corrosion prevention in a solution.

[0021] Setting like 1 voice, this invention offers the approach of reducing the corrosion of the surface of metal by the corrosive solution. This approach includes the process of adding the constituent for corrosion prevention in a solution. This constituent Sorbitan tristearate, sorbitan monostearate, The sorbitan fatty acid ester chosen from the group which consists of sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monooleate, sorbitan sesquioleate, and sorbitan trioleate, Polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, Polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, Polyoxyethylene 4 sorbitan monostearate, polyoxyethylene 20 sorbitan tristearate, The combination of the polyoxyethylene derivative of a sorbitan fatty acid ester chosen from the group which consists of polyoxyethylene 20 sorbitan monooleate, polyoxyethylene 5 sorbitan monooleate, and polyoxyethylene 20 sorbitan trioleate is included.

[0022] It sets like 1 voice and the solution which contains corrosive liquids with the polyoxyethylene derivative of a sorbitan fatty acid ester and a sorbitan fatty acid ester is offered. The combination of the polyoxyethylene derivative of the above-mentioned sorbitan fatty acid ester and a sorbitan fatty acid ester offers the corrosion prevention nature constituent which does not contain an amine, namely, is considered that toxicity is permitted low and more on an environment.

[0023] The corrosion prevention nature constituent of this invention may be added continuously or periodically as a scoria supply ingredient.

[0024] The advantage of this invention is offering the constituent for corrosion prevention with which it was improved for using about a surface of metal. Other advantages of this invention are offering the improved constituent for corrosion prevention which is considered that toxicity is low at least.

[0025] Other advantages of this invention are offering the improved constituent for corrosion prevention which is permitted more on an environment. Other advantages of this invention are offering the improved constituent for corrosion prevention including the combination of at least two sorts of non-amine content surfactants.

[0026] Other advantages of this invention are offering the new application of a sorbitan fatty acid ester. Other advantages of this invention are offering the new application of the polyoxyethylene derivative of a sorbitan fatty acid ester.

[0027] Other advantages of this invention are offering the improved constituent for corrosion prevention which has aquosity and a non-aqueous application. Other advantages

of this invention are offering the constituent for corrosion prevention for using it for a boiler condensate and cooling water, a water treatment application, oil manufacture and oil-field processing, food processing, pulp and a paper grinding application, the electrical and electric equipment and electronic-circuitry manufacture, metal industry, mining and ore processing, beverage production, a waste heat power generating plant, and a hospital hygiene system list in drugs manufacture.

[0028] Other advantages of this invention are large pH range and offering the effective constituent for corrosion prevention in the solution (preferably pH of 4-9) of acidity especially slightly. Other advantages of this invention are offering the improved effective constituent for corrosion prevention in the solution which is not charging or it charged. Other descriptions and advantages will become clear from detailed explanation and the detailed drawing of a desirable embodiment.

[0029] This invention offers the improved constituent for corrosion prevention which is considered that toxicity is permitted low and more on an environment. In a desirable mode, this constituent for corrosion prevention includes the combination of at least two sorts of surfactants.

[0030] One mode of this invention is a constituent for corrosion prevention for using for prevention of the corrosion of a surface of metal. This constituent contains the first surface active agent containing at least one sort of sorbitan fatty acid esters, and the second surface active agent containing the polyoxyethylene derivative of at least one sort of sorbitan fatty acid esters. the weight ratio of the first surfactant to the second surfactant -- desirable -- about 1:3- about 2:1 -- more -- desirable -- about 1:2- about 2:1 -- it is about 1:1 most preferably.

[0031] Furthermore, in order to stabilize this constituent to transport, handling, and storage, a different emulsifier from the first surfactant and the second surfactant may be added to this constituent. Furthermore, this emulsifier promotes the thixotropic properties of this constituent, and maintains the fluidity of this constituent in various conditions.

[0032] This emulsifier is chosen from the group which consists of polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, and polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate. the case where an emulsifier is added to a constituent -- first surfactant [in a constituent]: -- the second weight ratio of a surfactant:emulsifier -- desirable -- 1:3:0.4 to 2:1:0.3 -- more -- desirable -- 1:2:0.3 to 2:1:0.3 -- most -- desirable -- 1:1:0.2 it is .

[0033] In other modes of this invention, at least one sort of sorbitan fatty acid esters in the first surface active agent are chosen from the group which consists of sorbitan tristearate, sorbitan monostearate, sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monooleate, sorbitan sesquioleate, and sorbitan trioleate. It is thought that other sorbitan fatty acid esters and glycol fatty acid ester are also effective.

[0034] The polyoxyethylene derivative of at least one sort of sorbitan fatty acid esters in the second surface active agent Polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, Polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate, polyoxyethylene 20

sorbitan monostearate, Polyoxyethylene 4 sorbitan monostearate, polyoxyethylene 20 sorbitan tristearate, It is chosen out of the group which consists of polyoxyethylene 20 sorbitan monooleate, polyoxyethylene 5 sorbitan monooleate, and polyoxyethylene 20 sorbitan trioleate. The derivative of other sorbitan fatty acid esters is considered to be effective the same way.

[0035] Although the surfactant used in this invention is usually used as an emulsifier, it functions as corrosion inhibitor. The combination of a surfactant gives the protection to the corrosion beyond the sum total of the protection to the corrosion at the time of using this surfactant independently. The synergistic effect of the combination of this invention gives effective corrosion prevention.

[0036] In other modes this constituent Sorbitan tristearate, sorbitan monostearate, Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monooleate, The first surfactant containing at least one sort of sorbitan fatty acid esters chosen from the group which consists of sorbitan sesquioleate and sorbitan trioleate, Polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, Polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, Polyoxyethylene 4 sorbitan monostearate, polyoxyethylene 20 sorbitan tristearate, Polyoxyethylene 20 sorbitan monooleate, polyoxyethylene 5 sorbitan monooleate, And the second surfactant containing the polyoxyethylene derivative of at least one sort of sorbitan fatty acid esters chosen from the group which consists of polyoxyethylene 20 sorbitan trioleate is included.

[0037] Other modes of this invention are the approaches of preventing the corrosion of the surface of metal in contact with the fluid contained in the fluidic system in industry. This approach includes the thing which control corrosion for this constituent effectively and to do for amount addition in the fluid in the fluidic system in industry. This constituent contains the first surface active agent containing at least one sort of sorbitan fatty acid esters, and the second surface active agent containing the polyoxyethylene derivative of at least one sort of sorbitan fatty acid esters. As for this fluid, an aqueous fluid may also be a non-aqueous fluid.

[0038] the weight ratio of the first surfactant to the second surfactant in this constituent -- desirable -- about 1:3- about 2:1 -- more -- desirable -- about 1:2- about 2:1 -- it is about 1:1 most preferably.

[0039] Furthermore, in order to stabilize this constituent to transport, handling, and storage, a different emulsifier from the first surfactant and the second surfactant may be added to this constituent. This emulsifier is chosen from the group which consists of polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, and polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate. the case where an emulsifier is added to a constituent -- first surfactant [in a constituent]: -- the second weight ratio of a surfactant:emulsifier -- desirable -- 1:3:0.4 to 2:1:0.3 -- more -- desirable -- 1:2:0.3 to 2:1:0.3 -- most -- desirable -- 1:1:0.2 it is .

[0040] In other modes of this constituent used in the approach of this invention, at least one sort of sorbitan fatty acid esters in the first surface active agent are chosen from the

group which consists of sorbitan tristearate, sorbitan monostearate, sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monooleate, sorbitan sesquioleate, and sorbitan trioleate. It is thought that other sorbitan fatty acid esters and glycol fatty acid ester are also effective.

[0041] The polyoxyethylene derivative of at least one sort of sorbitan fatty acid esters in the second surface active agent Polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, Polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, Polyoxyethylene 4 sorbitan monostearate, polyoxyethylene 20 sorbitan tristearate, It is chosen out of the group which consists of polyoxyethylene 20 sorbitan monooleate, polyoxyethylene 5 sorbitan monooleate, and polyoxyethylene 20 sorbitan trioleate. The derivative of other sorbitan fatty acid esters is considered to be effective the same way.

[0042] In other modes, this constituent used for the approach of this invention Sorbitan tristearate, sorbitan monostearate, sorbitan monolaurate, The first surfactant containing at least one sort of sorbitan fatty acid esters chosen from the group which consists of sorbitan monopalmitate, sorbitan monooleate, sorbitan sesquioleate, and sorbitan trioleate, Polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate, polyoxyethylene 4 sorbitan monolaurate, Polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, Polyoxyethylene 4 sorbitan monostearate, polyoxyethylene 20 sorbitan tristearate, Polyoxyethylene 20 sorbitan monooleate, polyoxyethylene 5 sorbitan monooleate, And the second surfactant containing the polyoxyethylene derivative of at least one sort of sorbitan fatty acid esters chosen from the group which consists of polyoxyethylene 20 sorbitan trioleate is included.

[0043] pH of a fluid -- desirable -- about 4 - about 9 -- more -- desirable -- about 5 - about 8 -- most -- desirable -- about 5.5 - about 7.5 it is . the temperature of a fluid -- usually -- 70 degrees F (21 degrees C) - about 550 **F (288 **) -- more -- desirable -- 70 degrees F - about 510 **F (266 **) -- most -- desirable -- about 70 degrees F - about 490 **F (255 **) it is . This constituent may be directly injected to both vapor phase of a fluid, or both [either or / these].

[0044] The constituent used in the approach of this invention containing the first surfactant and second surfactant is added to a fluid so that about 0.1 ppm - about 500 ppm of about 0.5 ppm - about 200 ppm of concentration of this constituent in a fluid may turn into total surfactant concentration of about 0.5 ppm - about 100 ppm preferably.

[0045] The constituent used in the approach of this invention containing the first surfactant, the second surfactant, and at least one sort of emulsifiers is added to a fluid so that about 0.1 ppm - about 500 ppm of about 0.5 ppm - about 200 ppm of concentration of this constituent in a fluid may turn into total surfactant concentration of about 0.5 ppm - about 100 ppm preferably. the concentration of the emulsifier added to a constituent when total surfactant concentration is 500 ppm -- about 50 ppm it is .

[0046] The fluidic system in industry is chosen from the group which consists of a machine cooling system like the food and the drink system like a cooling water subsystem like a

cooling tower, a heat transfer system like a boiler system, an oil manufacture system like the system which **** a hydrocarbon raw material, pulp and a paper-making system, and a heating processing system, and a combustion engine-coolant system. This invention is applicable to other examples except [these] a fluidic system being included.

[0047] A suitable sorbitan fatty acid ester has the following structures.

[Formula 1]

A left formula expresses 1 and 4-sorbitan monoester among a top type, a right formula expresses 1 and 4-sorbitan triester, and R1 CO and R2 CO express a fatty-acid part. R1 You may be stearic acid, a lauric acid, a palmitic acid, oleic acid, or a sesquioleic acid radical. R2 It is an oleic acid radical preferably.

[0048] The suitable polyoxyethylene derivative of a sorbitan fatty acid ester has the following structures.

[Formula 2]

A left formula expresses polyoxyethylene sorbitan monoester among a top type, a right formula expresses polyoxyethylene sorbitan triester, and R3 CO and R4 CO express a fatty-acid part. R3 You may be stearic acid, a tristearin acid, a lauric acid, a palmitic acid, or an oleic acid radical. R4 It is an oleic acid radical preferably. The total number of mols of ethoxyl (n) It is the total number of $w+x+y+z$.

[0049] It sets like 1 voice, and although the ratio of the second surfactant to the second surfactant is about 2:3, this ratio may change with the specific surfactants to be used about 1:3 - in about 2:1. The level or concentration is about 0.1 ppm - about 500 ppm.

[0050] As shown in the following examples, the capacity of the combination of this invention which controls the corrosion of steel, copper, and other metals is an unexpected thing from the point of depressor effect that a component independent was restricted. The following examples do not explain a desirable mode and do not limit the range of this invention.

[0051] The shape of a tube of the test piece (it is called an electrode or a test electrode) used in the example below the experiment approach test electrode and its manufacture is mild (C1008 plane carbon). They were steel or copper. Each electrode is diameters 1/2. An inch (12.7mm) and die length 1/2 It was an inch (12.5mm). this electrode -- silicon carbide (SiC) paper -- last grain-size #600 up to -- it manufactured by polishing. It washed by deionized water, subsequently it washed and was air-dry with the acetone, and this electrode was used for electrochemistry measurement.

[0052] The electrode of the shape of each tube was fixed on the test piece electrode holder of a stainless steel with two spacers made from Teflon (trademark). Aluminium foil was put into the annular clearance between an electrode and a stainless-steel shaft, and it connected electrically. This test piece electrode holder was isolated from the testing liquid by the Teflon tape and the Teflon sleeve. It is paint (Microstop) about the edge of each electrode. The coat was carried out and the corrosion of a clearance was prevented.

[0053] In order to analyze the corrosion prevention effectiveness of the front face of electrochemistry method versatility, the potential difference dynamic scan was performed

in the metal electrode. The trial was performed in the sodium perchlorate (NaClO_4) solution of 0.1M which it is among [glass cell] 1000ml and which were deaerated or it carried out aeration. In the experiment in the deaerated solution, before inserting a test electrode, the testing liquid was purged by 0 gage argon gas for at least 2 hours. In the experiment in the solution which carried out aeration, it examined about the electrode of the cylindrical shape which rotates with the rotational speed of 500rpm.

[0054] heating deaerating the temperature of a testing liquid -- 150 °F (65 degrees C) up to -- it raised (applying for about 20 minutes) . pH is 4.0-9.0 by the rare sodium hydroxide or the perchloric acid solution. It adjusted to the value of a request of a between. In the potential difference scan speed of 0.5 mV/sec, potential difference dynamic polarization was performed from the cathode field to the anode field.

[0055] The corrosion prevention property of a chemical was investigated by comparing with a blank (testing liquid which does not contain the constituent for corrosion prevention of this invention) in the same test condition based on a polarization curve.

[0056] As shown in example 1 drawing 1 , corrosion prevention was given in the system processed with the constituent for corrosion prevention manufactured by this invention. Fell used in drawing 1 (ppb) A ferrous oxide is expressed. The test result shown in drawing 1 was obtained in the following conditions. It is the simulation condensation solution of the deaerated boiler containing the sodium perchlorate of a minute amount at abbreviation 180 °F (82 degrees C) 80 - 100 ml/min It set and the processor was supplied. pH of this simulation boiler condensate -- about 5.5 it was .

[0057] As shown in drawing 1 , before 240 or more ppb of iron added 200 ppm of corrosion inhibitor which consists of sorbitan monostearate of 1:1 ratios, and polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate, it existed. The iron concentration of fusibility fell from 240 or more ppb to less than 150ppb in less than 5 hours.

[0058] The result shown in example 2 drawing 2 was obtained on the same conditions as drawing 1 not except for 200 ppm but except for adding 60 ppm in the corrosion inhibitor which consists of sorbitan monostearate of 1:1 ratios, and polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate. Fell used in drawing 2 (ppb) A ferrous oxide is expressed. Iron concentration fell from about 240 ppb to less than 150ppb in about 24 hours as shown in drawing 2 . It is shown that that the concentration of this iron is low has a low corrosion rate.

[0059] Example 3 150 °F (65 degrees C) Potential difference dynamic polarization measurement shows a corrosion prevention operation of this invention using the tube-like test piece which the mild steel (drawing 3 -7) which set and sank into the 0.1M perchloric acid solution, or copper (drawing 8) polished. The 0.1M perchloric acid solution was used as a supporting electrolyte, in order to raise conductivity. Drawing 3 -8 are the plot of the applied potential to the measured current density. The unit used in drawing 3 -8 is E (MV) which is potential (mV). It is I (UA/CM and 2) which is current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

[0060] With reference to drawing 3 , the polarization curve under existence of the corrosion inhibitor prepared by this invention is compared with unsettled or a blank solution. Especially the line 11 shows the blank or the potential-current density curve (or

polarization curve) in an unsettled system. by contrast, the line 12 shows the polarization curve in the same system after processing with 1:1 blends of sorbitan monostearate and polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate (30 ppm of each). pH of this system -- 6.5 it is -- this system deaerated. Shifting the processed polarization curve which is shown with a line 12 to the left to the curve shown with a line 11 (a blank is shown), this shows that the corrosion rate fell.

[0061] With reference to drawing 4 , the line 11 shows the polarization curve of a blank or an unsettled system. A polyoxyethylene derivative is not used for a line 13, but it is 30 ppm. The polarization curve of the same system after processing by sorbitan monostearate is shown. Sorbitan monostearate is not used for a line 14, but it is 30 ppm. The polarization curve of the same system after processing by polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate is shown.

[0062] It is the same as that of the system shown in drawing 3 , and the system shown in drawing 4 is 6.5. pH was had and deaerated. If 4 is compared with drawing 3 , it is clear to give the synergistic effect to corrosion prevention in the system processed as compared with the result (lines 13 and 14 in drawing 4) from which combination (shown in the line 12 in drawing 4) with the polyoxyethylene derivative (for example, polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate) of a sorbitan fatty acid ester (for example, sorbitan monostearate) and a sorbitan fatty acid ester was independently acquired in the processor using these two components.

[0063] In drawing 4 , especially the processing that used the sorbitan fatty acid ester (sorbitan monostearate) independently shows some corrosion prevention in the cathode field as compared with the unsettled system (shown by the line 11) (shown by the line 13). Similarly, the processing which used the polyoxyethylene derivative (polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate) independently mainly shows some corrosion prevention in the cathode as compared with the unsettled system (shown by the line 11) (shown with the line 14). By contrast, the processing (shown in the line 12 in drawing 4) using combination with the polyoxyethylene derivative of a sorbitan fatty acid ester and a sorbitan fatty acid ester shows corrosion prevention (the anode field is more remarkable) in both the cathode field and the anode field. Therefore, although some processings of the system which used one side of two surfactants independently showed corrosion prevention, the processing using the combination of two surfactants has given the multiplication corrosion prevention which does not contain an amine.

[0064] Referring to example 4 drawing 5 , a line 16 is 4.0 at deaeration conditions. The polarization curve of the system processed in the same testing liquid (0.1M perchloric acid of 150 °F) of a publication in pH by the sorbitan monostearate of the ratio of 1:1 and polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate (concentration which is 30 ppm respectively) in the example 3 is shown. In the comparison, the line 15 shows the system with the same, same pH level except for not adding corrosion inhibitor. 30 ppm Sorbitan monostearate and 30 ppm The combination of polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate sets on deaeration conditions, and it is 4.0. An effective thing is clear by pH. It sets on deaeration

conditions and is 4.0. Corrosion prevention [in / at pH / an anode] was more remarkable than the corrosion prevention in a cathode. In drawing 6 , it sets on deaeration conditions, and is 9.0. pH compares the polarization curve (shown by the line 17) which does not process at all with the result (shown by lines 18 and 19) of two things which processed the above-mentioned combination. It is 9.0 as shown in drawing 6 . The corrosion prevention in a good anode is observed in pH. The repeatability which was excellent in this experiment was observed as shown in the conformity between lines 18 and 19.

[0065] It is 30 ppm as shown in example 5 drawing 7 and 8. Sorbitan monostearate and 30 ppm The activity of polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate is effective in steel and the corrosion prevention in both of a copper electrode in air saturation or the system which carried out aeration. The experiment expressed by drawing 7 and 8 is 150 **F. It carried out using the electrode of the cylindrical shape which sets and rotates with the rotational speed of 500rpm. The system shown in drawing 7 is a mid steel electrode, and the system shown in drawing 8 is a copper electrode.

[0066] With reference to drawing 7 , a line 20 is 6.5 which does not add corrosion inhibitor first. The system of pH level is shown. By contrast, a line 21 is 30 ppm. Sorbitan monostearate and 30 ppm 6.5 processed by polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate The system of pH level is shown. Since the dissolution of an anode is decreasing under existence of corrosion inhibitor by the comparison of a line 20 and a line 21 in the conditions which carried out aeration, it is shown that corrosion inhibitor is functioning as corrosion inhibitor of an anode. A line 22 is 9.0 which does not add corrosion inhibitor. The same system in pH level is shown. By contrast, a line 23 is 30 ppm. Sorbitan monostearate and 30 ppm 9.0 processed by polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate The system of pH level is shown. The dissolution of an anode falls in existence of corrosion inhibitor, and, as for this, the combination of a surfactant shows that it is corrosion inhibitor of an anode in aeration conditions. 6.5 The corrosion prevention effectiveness of this constituent in ** pH is 9.0. It is more remarkable than the corrosion prevention effectiveness in pH.

[0067] With reference to drawing 8 , a line 24 is 6.5 do not add corrosion inhibitor but using the copper electrode. The system of pH is shown. A line 25 is 30 ppm. Sorbitan monostearate and 30 ppm 6.0 processed by polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate The system with same pH level is shown. It sets on aeration conditions and is Tafel. Lowering of corrosion was observed by the polarization method.

[0068] The combination of the polyoxyethylene derivative of a sorbitan fatty acid ester and a sorbitan fatty acid ester showed corrosion prevention to steel and copper in aeration and deaeration conditions on various pH level as shown in drawing 3 -8. Since the sorbitan fatty acid ester is considered that toxicity does not contain an amine low, it is thought that the compound of these both is permitted in drugs, food manufacturing, and drink industry.

[0069] The suitable sorbitan fatty acid ester is sold as the following trademarks. SPAN60 And ARLACEL 60 (sorbitan monostearate) and SPAN 20 And ARLACEL 20 (sorbitan monolaurate) and SPAN 40 And ARLACEL 40 (sorbitan monopalmitate), SPAN 65 (sorbitan tristearate), and SPAN 80 And ARLACEL80 (sorbitan monooleate) ARLACEL C

And ARLACEL 83 (sorbitan sesquioleate) It is ARLACEL 85 (sorbitan trioleate) to a list. .
[0070] The suitable polyoxyethylene derivative of a sorbitan fatty acid ester is sold as the following trademarks. TWEEN 20 (polyoxyethylene 20 sorbitan monolaurate) TWEEN 21 (a polyoxyethylene -- 4 sorbitan monolaurate) TWEEN 40 (polyoxyethylene 20 sorbitan monopalmitate) TWEEN 60 (polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate) TWEEN 61 (polyoxyethylene 20 sorbitan monostearate) TWEEN 65 (polyoxyethylene 20 sorbitan tristearate) TWEEN 80 (polyoxyethylene 20 sorbitan monooleate) and TWEEN 81 (polyoxyethylene 5 sorbitan monooleate) And TWEEN 85 (polyoxyethylene 20 sorbitan trioleate) .

[0071] The combination of the polyoxyethylene derivative of one or more sorts of sorbitan fatty acid esters and one or more sorts of sorbitan fatty acid esters is also considered to give effective corrosion prevention nature similarly. Moreover, it is thought that the derivative of sorbitan fatty acid esters other than a polyoxyethylene derivative may also be used as one of the surfactants of this invention.

[0072] Probably, it will be clear to this contractor that various amelioration may be performed to this desirable mode. Such amelioration may be carried out to the constituent of this invention, actuation, etc., without separating from the range of this invention.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which shows the lowering to the time amount of the level of the iron of the fusibility of a system processed with the corrosion inhibitor manufactured by this invention.

[Drawing 2] It is the graph which shows the lowering to the time amount of the level of the iron of the fusibility of a system processed with the corrosion inhibitor manufactured by this invention.

[Drawing 3] It is the graph which shows the corrosion prevention effectiveness of the system processed with the corrosion inhibitor manufactured by this invention.

[Drawing 4] It is the graph which shows the polarization curve of the system separately processed of each component of corrosion inhibitor, two systems of the system processed by the combined component which was manufactured by this invention, and an unsettled system.

[Drawing 5] 4.0 It is the graph which shows the property of the corrosion inhibitor in deaeration conditions manufactured by this invention in ** pH.

[Drawing 6] 9.0 It is the graph which shows the property of the corrosion inhibitor in deaeration conditions manufactured by this invention in ** pH.

[Drawing 7] It is the graph which shows the property of the corrosion inhibitor manufactured by this invention to a mild steel electrode in aeration conditions by pH of various level using the rotating electrode.

[Drawing 8] It is the graph which shows the property of the corrosion inhibitor

Japanese Publication number : 10-060675 A

manufactured by this invention to a copper electrode in aeration conditions using the rotating electrode.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-60675

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F 11/12	1 0 1		C 2 3 F 11/12	1 0 1
	1 0 2			1 0 2
C 0 9 K 15/06			C 0 9 K 15/06	

審査請求 未請求 請求項の数36 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平9-142156	(71) 出願人	390037992 ナルコ ケミカル カンパニー NALCO CHEMICAL COMP ANY アメリカ合衆国, イリノイ 60563-1198, ネイバービル, ワン ナルコ センター (番地なし)
(22) 出願日	平成9年(1997) 5月30日	(72) 発明者	キャロル ビー バトン アメリカ合衆国, イリノイ 60563, ネイ バービル, パーク コート 1113
(31) 優先権主張番号	0 8 / 6 5 7 7 2 4	(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)
(32) 優先日	1996年 5月30日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 腐食防止用組成物

(57) 【要約】

【課題】 食品及び医薬品製造においても許容される、腐食防止剤を提供する。

【解決手段】 少なくとも1種のソルビタン脂肪酸エステルを含む第一の界面活性剤、及び少なくとも1種のソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体を含む第二の界面活性剤を含む、金属表面の腐食防止用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種のソルビタン脂肪酸エステルを含む第一の界面活性剤、及び少なくとも 1 種のソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体を含む第二の界面活性剤を含む、金属表面の腐食防止用組成物。

【請求項 2】 第二の界面活性剤に対する第一の界面活性剤の重量比が 1 : 3 ~ 2 : 1 である、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】 第一の界面活性剤とも第二の界面活性剤とも異なる乳化剤をさらに含む請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】 前記乳化剤が、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 4 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノステアレート、及びポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノパルミテートからなる群より選ばれるものである、請求項 3 記載の組成物。

【請求項 5】 前記第一の界面活性剤：第二の界面活性剤：乳化剤の重量比が 1 : 3 : 0.4 ~ 2 : 1 : 0.3 である、請求項 3 記載の組成物。

【請求項 6】 第一の界面活性剤中の少なくとも 1 種のソルビタン脂肪酸エステルが、ソルビタントリスステアレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、及びソルビタントリオレエートからなる群より選ばれる、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 7】 前記第二の界面活性剤中の少なくとも 1 種のソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体が、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 4 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン 4 ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタントリスステアレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレン 5 ソルビタンモノオレエート、及びポリオキシエチレン 20 ソルビタントリオレエートからなる群より選ばれる、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 8】 第一の界面活性剤中の少なくとも 1 種のソルビタン脂肪酸エステルが、ソルビタントリスステアレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、及びソルビタントリオレエートからなる群より選ばれ、前記第二の界面活性剤中の少なくとも 1 種のソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体が、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 4 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレン 20 ソル

ビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン 4 ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタントリスステアレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレン 5 ソルビタンモノオレエート、及びポリオキシエチレン 20 ソルビタントリオレエートからなる群より選ばれる、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 9】 第一の界面活性剤とも第二の界面活性剤とも異なる乳化剤をさらに含み、この乳化剤が、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 4 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノステアレート、及びポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノパルミテートからなる群より選ばれるものである、請求項 6 記載の組成物。

【請求項 10】 第一の界面活性剤とも第二の界面活性剤とも異なる乳化剤をさらに含み、この乳化剤が、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 4 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノステアレート、及びポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノパルミテートからなる群より選ばれるものである、請求項 7 記載の組成物。

【請求項 11】 第一の界面活性剤とも第二の界面活性剤とも異なる乳化剤をさらに含み、この乳化剤が、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 4 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノステアレート、及びポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノパルミテートからなる群より選ばれるものである、請求項 8 記載の組成物。

【請求項 12】 前記第一の界面活性剤：第二の界面活性剤：乳化剤の重量比が 1 : 3 : 0.4 ~ 2 : 1 : 0.3 である、請求項 9 記載の組成物。

【請求項 13】 前記第一の界面活性剤：第二の界面活性剤：乳化剤の重量比が 1 : 3 : 0.4 ~ 2 : 1 : 0.3 である、請求項 10 記載の組成物。

【請求項 14】 前記第一の界面活性剤：第二の界面活性剤：乳化剤の重量比が 1 : 3 : 0.4 ~ 2 : 1 : 0.3 である、請求項 11 記載の組成物。

【請求項 15】 工業における流体系に含まれる流体と接触している金属表面の腐食を防止する方法であって、そのような流体に、

少なくとも 1 種のソルビタン脂肪酸エステルを含む第一の界面活性剤、及び少なくとも 1 種のソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体を含む第二の界面活性剤を含む組成物を、腐食を有効に抑制する量添加することを含む方法。

【請求項 16】 第一の界面活性剤中の少なくとも 1 種のソルビタン脂肪酸エステルが、ソルビタントリスステアレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、及びソ

ルビタントリオレートからなる群より選ばれる、請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 1 7】 第一の界面活性剤とも第二の界面活性剤とも異なる乳化剤をさらに含む請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 1 8】 前記乳化剤が、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 4 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノステアレート、及びポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノパルミテートからなる群より選ばれるものである、請求項 1 7 記載の方法。

【請求項 1 9】 前記第二の界面活性剤中の少なくとも 1 種のソルビタン脂肪酸エステルが、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 4 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン 4 ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタントリスステアレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレン 5 ソルビタンモノオレート、及びポリオキシエチレン 20 ソルビタントリオレートからなる群より選ばれる、請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 2 0】 第一の界面活性剤中の少なくとも 1 種のソルビタン脂肪酸エステルが、ソルビタントリスステアレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンセスキオレート、及びソルビタントリオレートからなる群より選ばれ、前記第二の界面活性剤中の少なくとも 1 種のソルビタン脂肪酸エステルが、ポリオキシエチレン誘導体が、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 4 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン 4 ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタントリスステアレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレン 5 ソルビタンモノオレート、及びポリオキシエチレン 20 ソルビタントリオレートからなる群より選ばれる、請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 2 1】 第一の界面活性剤とも第二の界面活性剤とも異なる乳化剤をさらに含み、この乳化剤が、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 4 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノステアレート、及びポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノパルミテートからなる群より選ばれるものである、請求項 1 6 記載の方法。

【請求項 2 2】 第一の界面活性剤とも第二の界面活性剤とも異なる乳化剤をさらに含み、この乳化剤が、ポリ

オキシエチレン 20 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 4 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノステアレート、及びポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノパルミテートからなる群より選ばれるものである、請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 3】 第一の界面活性剤とも第二の界面活性剤とも異なる乳化剤をさらに含み、この乳化剤が、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 4 ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノステアレート、及びポリオキシエチレン 20 ソルビタンモノパルミテートからなる群より選ばれるものである、請求項 1 9 記載の方法。

【請求項 2 4】 前記第二の界面活性剤に対する第一の界面活性剤の重量比が 1 : 3 ~ 2 : 1 である、請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 2 5】 前記第一の界面活性剤：第二の界面活性剤：乳化剤の重量比が 1 : 3 : 0.4 ~ 2 : 1 : 0.3 である、請求項 2 1 記載の方法。

【請求項 2 6】 前記第一の界面活性剤：第二の界面活性剤：乳化剤の重量比が 1 : 3 : 0.4 ~ 2 : 1 : 0.3 である、請求項 2 2 記載の方法。

【請求項 2 7】 前記第一の界面活性剤：第二の界面活性剤：乳化剤の重量比が 1 : 3 : 0.4 ~ 2 : 1 : 0.3 である、請求項 2 3 記載の方法。

【請求項 2 8】 流体の pH が 4 ~ 9 である、請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 2 9】 流体中の組成物の濃度が 0.1 ~ 500ppm となるように流体に組成物を添加する、請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 3 0】 流体中の組成物の濃度が 0.1 ~ 500ppm となるように流体に組成物を添加する、請求項 2 1 記載の方法。

【請求項 3 1】 流体中の組成物の濃度が 0.1 ~ 500ppm となるように流体に組成物を添加する、請求項 2 2 記載の方法。

【請求項 3 2】 流体中の組成物の濃度が 0.1 ~ 500ppm となるように流体に組成物を添加する、請求項 2 3 記載の方法。

【請求項 3 3】 流体の温度が 2 0 °C ~ 2 9 0 °C である、請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 3 4】 流体が水性流体である、請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 3 5】 流体が非水性流体である、請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 3 6】 工業における流体システムが、冷却水システム、ボイラーシステム、伝熱システム、製油システム、バルブ及び製紙システム、食品及び飲料システム、並びに機械冷却システムからなる群より選ばれる、請求項 1 5 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、水性及び非水性流体システムにおける蒸気及び液体中の腐食物から金属表面を保護することに関する。さらに詳細には、本発明は、腐食防止組成物及びその使用方法に関する。

【0002】プラントにおける金属部材の腐食はシステムの破壊及び時にはプラントの停止を引き起こす。さらに、金属表面に蓄積した腐食物は金属表面と水もしくは他の優待媒体の間の熱伝導率を低下させ、従って腐食はシステムの操作の効率を低下させる。従って、腐食はメンテナンス及び製造コストを高めることになる。

【0003】腐食に対する最も一般的方法は、そのようなシステムの流体に腐食防止剤を添加することである。しかしながら、現在使用されている腐食防止剤は非生分解性であるか毒性であるか、又はこの両者であり、その適用は制限されている。

【0004】ボイラーシステムにおいて最も一般的に用いられている腐食防止剤は中和性アミン及びフィルム形成性アミンである。アミン及びアミンの混合物はスチール及び他の鉄含有金属の腐食に対しては一般的に有効であるが、腐食防止剤におけるアミンの使用には多くの問題がある。

【0005】第一に、アミンは高温において分解を起こし、特に酸素の存在下において銅及び銅合金に対してとても腐食性の高いアンモニアを形成する。従って、アミンを含む腐食防止剤は銅及び銅合金を含むシステムにおいては好ましくない。

【0006】さらに、食品加工、飲料製造、廃熱発電プラント、及び医薬品製造を含む多くの用途において、味覚及び臭気の問題のためアミンの使用は規制されている。従って、これらの用途の多くにおいて、腐食剤が全く用いられていない。従って、これらのシステムは腐食されやすく、メンテナンスコスト及び装置の破壊率が高くなっている。

【0007】米国特許第 5,368,775号は、腐食を起こす酸を制御する方法を記載している。1つの方法において、酸性溶液と保護される金属表面の間のバリアとして薄いフィルムが用いられている。このような薄いフィルムを形成するために、オクタデシルアミンもしくはアゾールのような長鎖アミンが用いられている。第二の方法は、酸を中和して pH を高めるために中和性アミンの添加を必要としている。この方法における最適なアミンは、塩基性が高くかつ分子量の低いものと記載されている。中和性アミンの例として、シクロヘキシルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モルホリン、及びメトキシプロピルアミンが例示されていた。

【0008】本発明において、界面活性剤として通常用いられている 2 種の化合物の混合物が、驚くべきことに水性及び非水性溶液において腐食から金属表面を保護する。

【0009】PCT 出願番号 AU84/00215 は、アルコール

性クロロヘキシジン溶液、急速に破裂する発泡剤、エーロゾル噴射剤、及びアルコール性クロロヘキシジン溶液の腐食性を抑制するための腐食防止剤を含む発泡性殺生物剤を開示している。この急速に破裂する発泡剤はその一成分として界面活性剤、好ましくはエトキシ化ソルビタンエステルを含んでいる。この界面活性剤は乳化剤として作用する。好ましい乳化剤の例は、エトキシ化ソルビタンステアレート、パルミテート及びオレエート、ノニルフェノールエトキシレート、並びに脂肪アルコールエトキシレートを含む。

【0010】米国特許第 3,977,994号は、錆防止組成物を開示している。この組成物は有機酸、N-アルキルもしくはシクロアルキル置換エタノールアミン及び水の混合物である。ある場合には、この組成物は有機酸とエタノールアミンの乳化を可能にするために少なくとも 1 種の乳化剤も含んでいてよい。乳化剤の例は、ソルビタン誘導体を含む。

【0011】この防止効果は成分もしくは成分の混合物に起因するものであり、界面活性剤の添加によるものではない。事実、この特許は腐食防止剤としてのその有効性について界面活性剤を別々にテストしたと記載している。この界面活性剤は腐食防止剤としては効果がないことが見出された。

【0012】米国特許第 5,082,592号は、硼酸、モリブデン酸、硝酸／ニトリルのアルカリ金属塩のようなアニオン酸素を含む基とノニオン界面活性剤を含む水溶液中の鉄金属の腐食を防止する方法を開示している。

【0013】本明細書において、ノニオン界面活性剤はアニオンの腐食防止性を高める。このアニオンの防止性は金属表面と溶液の間の界面におけるその吸着によって得られるものである。ノニオン界面活性剤の同時吸着は、アニオンの反発力をシールドすることによりアニオンの表面濃度を最大にすると考えられる。

【0014】EPO 特許第 0 108 536 B1 は、腐食から金属表面を保護する方法を開示している。この方法は、腐食防止剤と増粘剤の組成物を用いている。この腐食防止剤はソルビタンのカルボン酸エステルを含む。増粘剤との組合せにおいて、腐食防止剤は疑似塑性でありかつチキソトロピー性である。この組成物は放置するとゲルを形成する。この組成物は、腐食から金属表面を保護するためにしばしば用いられる、ペイント、ワニス、ラッカー、プラスチック及び金属コーティングに代わることできる軟質可撓性コーティングを形成する。従って、より環境上許容される代替品である毒性の低い腐食防止性非アミンに対する強い要求がある。

【0015】本発明は、鉄含有銅、銅、及び銅合金表面を含むほとんどの金属表面に関して水性及び非水性流体系において用いるための改良された腐食防止用組成物（液体もしくは気体相、又は両方の相において用いてよい）を与える。本発明によれば、この腐食防止用組成物

は2種以上の界面活性剤の組合せを含む。

【0016】一態様において、ソルビタン脂肪酸エステルとソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体の組合せが提供される。この組合せは、アミンを含まない、すなわち毒性が低くかつより環境上許容されるところと考えられる腐食防止用組成物を与える。

【0017】一態様において、少なくとも2種の界面活性剤を含む腐食防止用組成物が提供される。各界面活性剤は単独ではある種の条件においては腐食防止性をいくらか示すが、これらの2種の界面活性剤が同時に存在すると相乗効果が観察される。第一の界面活性剤は、ソルビタン脂肪酸エステルであることを特徴とし、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、及びソルビタントリオレエートからなる群より選ばれる。第二の界面活性剤は、ソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体であることを特徴とし、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン4ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン4ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン20ソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノオレエート、及びポリオキシエチレン20ソルビタントリオレエートからなる群より選ばれる。

【0018】一態様において、ソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体である界面活性剤に対するソルビタン脂肪酸エステルである界面活性剤の重量比は約1:3～約2:1である。

【0019】一態様において、少なくとも2種の界面活性剤の組合せが約0.1ppm～約500ppmの投与レベルで処理すべき系に添加される。一態様において、界面活性剤を約1%～約50%含み、この界面活性剤のうち約40%はソルビタン脂肪酸エステルであり、約60%はソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体である、腐食防止用界面活性剤を含む配合物が提供される。

【0020】一態様において、本発明は、腐食性溶液による金属表面の腐食を低減させる方法を提供する。この方法は、溶液に腐食防止用組成物を添加することの工程を含み、この組成物は第一の界面活性剤と第二の界面活性剤を含む。一態様において、本発明は、腐食性溶液による金属表面の腐食を低減させる方法を提供する。この方法は、溶液に腐食防止用組成物を添加することの工程を含み、この組成物はソルビタン脂肪酸エステルとソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体の組合せを含む。

【0021】一態様において、本発明は、腐食性溶液による金属表面の腐食を低減させる方法を提供する。この

方法は、溶液に腐食防止用組成物を添加することの工程を含み、この組成物はソルビタントリステアレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、及びソルビタントリオレエートからなる群より選ばれるソルビタン脂肪酸エステルと、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン4ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン4ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン20ソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレン5ソルビタンモノオレエート、及びポリオキシエチレン20ソルビタントリオレエートからなる群より選ばれるソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体の組合せを含む。

【0022】一態様において、ソルビタン脂肪酸エステルとソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体と共に腐食性液体を含む溶液が提供される。上記ソルビタン脂肪酸エステルとソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体の組合せはアミンを含まない、すなわち毒性が低くかつより環境上許容されるところと考えられる腐食防止性組成物を提供する。

【0023】本発明の腐食防止性組成物はスラッグ供給材料として連続的にもしくは定期的に添加してよい。

【0024】本発明の利点は、金属表面に関して用いるための改良された腐食防止用組成物を提供することである。本発明の他の利点は、少なくとも毒性が低いと考えられる改良された腐食防止用組成物を提供することである。

【0025】本発明の他の利点は、より環境上許容される改良された腐食防止用組成物を提供することである。本発明の他の利点は、少なくとも2種の非アミン含有界面活性剤の組合せを含む改良された腐食防止用組成物を提供することである。

【0026】本発明の他の利点は、ソルビタン脂肪酸エステルの新規用途を提供することである。本発明の他の利点は、ソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体の新規用途を提供することである。

【0027】本発明の他の利点は、水性及び非水性用途を有する改良された腐食防止用組成物を提供することである。本発明の他の利点は、ボイラー凝縮液及び冷却水、水処理用途、製油及び油田処理、食品加工、パルプ及び紙粉砕用途、電気及び電子回路製造、金属産業、採鉱及び鉱石加工、飲料製造、廃熱発電プラント、病院衛生システム並びに医薬品製造において使用するための腐食防止用組成物を提供することである。

【0028】本発明の他の利点は、広いpH範囲、特にわずかに酸性の溶液（好ましくは4～9のpH）におい

て有効な腐食防止用組成物を提供することである。本発明の他の利点は、給気したもしくは給気していない溶液において有効な改良された腐食防止用組成物を提供することである。他の特徴及び利点は、好ましい実施態様の詳細な説明及び図面より明らかとなるであろう。

【0029】本発明は、毒性が低くかつより環境上許容されると考えられる改良された腐食防止用組成物を提供する。好ましい態様において、この腐食防止用組成物は少なくとも2種の界面活性剤の組合せを含む。

【0030】本発明の一態様は、金属表面の腐食の防止に用いるための腐食防止用組成物である。この組成物は、少なくとも1種のソルビタン脂肪酸エステルを含む第一の界面活性剤と少なくとも1種のソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体を含む第二の界面活性剤を含む。第二の界面活性剤に対する第一の界面活性剤の重量比は、好ましくは約1:3〜約2:1、より好ましくは約1:2〜約2:1、最も好ましくは約1:1である。

【0031】さらに、輸送、取扱い及び貯蔵に対してこの組成物を安定化するために、第一の界面活性剤及び第二の界面活性剤と異なる乳化剤をこの組成物に加えてもよい。さらに、この乳化剤はこの組成物のチキソトロピー性を促進し、種々の条件におけるこの組成物の流動性を維持する。

【0032】この乳化剤は、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン4ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレート、及びポリオキシエチレン20ソルビタンモノパルミテートからなる群より選ばれる。組成物に乳化剤を加える場合、組成物中の第一の界面活性剤:第二の界面活性剤:乳化剤の重量比は、好ましくは1:3:0.4〜2:1:0.3、より好ましくは1:2:0.3〜2:1:0.3、最も好ましくは1:1:0.2である。

【0033】本発明の他の態様において、第一の界面活性剤中の少なくとも1種のソルビタン脂肪酸エステルは、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、及びソルビタントリオレエートからなる群より選ばれる。他のソルビタン脂肪酸エステル及びグリコール脂肪酸エステルも有効であると考えられる。

【0034】第二の界面活性剤中の少なくとも1種のソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体は、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン4ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン4ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン20ソルビタントリステアレート、ポリオキシエ

チレン20ソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレン5ソルビタンモノオレエート、及びポリオキシエチレン20ソルビタントリオレエートからなる群より選ばれる。他のソルビタン脂肪酸エステルの誘導体も同様に有効であると考えられる。

【0035】本発明において用いられる界面活性剤は、通常乳化剤として用いられるものであるが、腐食防止剤として機能する。界面活性剤の組合せは、この界面活性剤を単独で用いた場合の腐食に対する保護の合計以上の腐食に対する保護を与える。本発明の組合せの相乗効果は有効な腐食防止を与える。

【0036】他の態様において、この組成物は、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、及びソルビタントリオレエートからなる群より選ばれる少なくとも1種のソルビタン脂肪酸エステルを含む第一の界面活性剤と、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン4ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン4ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン20ソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレン5ソルビタンモノオレエート、及びポリオキシエチレン20ソルビタントリオレエートからなる群より選ばれる少なくとも1種のソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体を含む第二の界面活性剤を含む。

【0037】本発明の他の態様は、工業における流体系に含まれる流体と接触している金属表面の腐食を防止する方法である。この方法は、工業における流体系中の流体にこの組成物を、腐食を有効に抑制する量添加することを含む。この組成物は、少なくとも1種のソルビタン脂肪酸エステルを含む第一の界面活性剤と少なくとも1種のソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体を含む第二の界面活性剤を含む。この流体は水性流体でも非水性流体であってもよい。

【0038】この組成物中の第二の界面活性剤に対する第一の界面活性剤の重量比は、好ましくは約1:3〜約2:1、より好ましくは約1:2〜約2:1、最も好ましくは約1:1である。

【0039】さらに、輸送、取扱い及び貯蔵に対してこの組成物を安定化するために、第一の界面活性剤及び第二の界面活性剤と異なる乳化剤をこの組成物に加えてもよい。この乳化剤は、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン4ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレート、及びポリオキシエチレン20ソルビタンモノパルミテートからなる群より選ばれる。組成物に乳化剤を

加える場合、組成物中の第一の界面活性剤：第二の界面活性剤：乳化剤の重量比は、好ましくは1：3：0.4～2：1：0.3、より好ましくは1：2：0.3～2：1：0.3、最も好ましくは1：1：0.2である。

【0040】本発明の方法において用いられるこの組成物の他の態様において、第一の界面活性剤中の少なくとも1種のソルビタン脂肪酸エステルは、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、及びソルビタントリオレエートからなる群より選ばれる。他のソルビタン脂肪酸エステル及びグリコール脂肪酸エステルも有効であると考えられる。

【0041】第二の界面活性剤中の少なくとも1種のソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体は、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン4ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン4ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン20ソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレン5ソルビタンモノオレエート、及びポリオキシエチレン20ソルビタントリオレエートからなる群より選ばれる。他のソルビタン脂肪酸エステルの誘導体も同様に有効であると考えられる。

【0042】他の態様において、本発明の方法に用いられるこの組成物は、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、及びソルビタントリオレエートからなる群より選ばれる少なくとも1種のソルビタン脂肪酸エステルを含む第一の界面活性剤と、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン4ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン4ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン20ソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノオレエート、及びポリオキシエチレン5ソルビタンモノオレエート、及びポリオキシエチレン20ソルビタントリオレエートからなる群より選ばれる少なくとも1種のソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体を含む第二の界面活性剤を含む。

ン20ソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレン20ソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレン5ソルビタンモノオレエート、及びポリオキシエチレン20ソルビタントリオレエートからなる群より選ばれる少なくとも1種のソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体を含む第二の界面活性剤を含む。

【0043】流体のpHは好ましくは約4～約9、より好ましくは約5～約8、最も好ましくは約5.5～約7.5である。流体の温度は通常70°F(21°C)～約550°F(288°C)、より好ましくは70°F～約510°F(266°C)、最も好ましくは約70°F～約490°F(255°C)である。この組成物は流体の蒸気相もしくは液相のいずれか又はこの両者に直接射出してもよい。

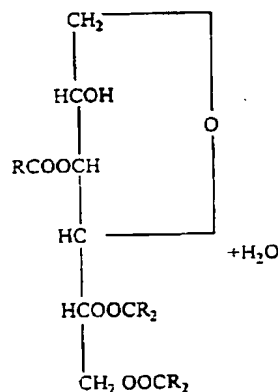
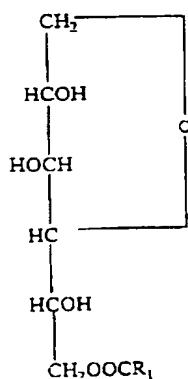
【0044】第一の界面活性剤と第二の界面活性剤を含む本発明の方法において用いられる組成物は、流体中のこの組成物の濃度が好ましくは約0.1ppm～約500ppm、より好ましくは約0.5ppm～約200ppm、最も好ましくは約0.5ppm～約100ppmの全界面活性剤濃度となるように流体に加えられる。

【0045】第一の界面活性剤、第二の界面活性剤及び少なくとも1種の乳化剤を含む本発明の方法において用いられる組成物は、流体中のこの組成物の濃度が好ましくは約0.1ppm～約500ppm、より好ましくは約0.5ppm～約200ppm、最も好ましくは約0.5ppm～約100ppmの全界面活性剤濃度となるように流体に加えられる。全界面活性剤濃度が500ppmである場合、組成物に加えられる乳化剤の濃度は約50ppmである。

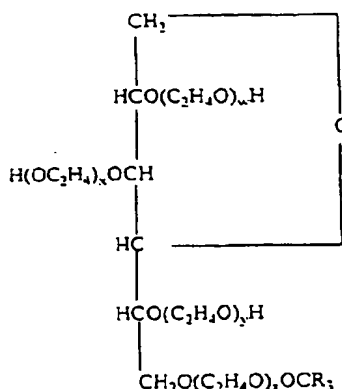
【0046】工業における流体系は、冷却塔のような冷却水系、ボイラーシステムのような伝熱系、炭化水素原料を火工するシステムのような製油系、パルプ及び製紙システム、加熱処理システムのような食品及び飲料システム、及び燃焼エンジン冷却システムのような機械冷却システムからなる群より選ばれる。本発明は、流体系を含むこれら以外の他の例にも適用できる。

【0047】好適なソルビタン脂肪酸エステルは、以下の構造を有する。

【化1】



上式中、左の式は 1, 4-ソルビタンモノエステルを、右の式は 1, 4-ソルビタントリエステルを表し、 R_1 CO 及び R_2 CO は脂肪酸部分を表す。 R_1 はステアリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、又はセスキオレイン酸基であってよい。 R_2 は好ましくはオレ



上式中、左の式はポリオキシエチレンソルビタンモノエステルを、右の式はポリオキシエチレンソルビタントリエステルを表し、 R_3 CO 及び R_4 CO は脂肪酸部分を表す。 R_3 はステアリン酸、トリステアリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、又はオレイン酸基であってよい。 R_4 は好ましくはオレイン酸基である。エトキシルの総モル数 (n) は $w + x + y + z$ の合計数である。

【0049】一態様において、第二の界面活性剤に対する第二の界面活性剤の比は約 2 : 3 であるが、この比は用いる特定の界面活性剤によって約 1 : 3 ~ 約 2 : 1 の範囲で変化してもよい。そのレベルもしくは濃度は約 0.1ppm ~ 約 500ppm である。

【0050】以下の実施例に示すように、スチール、銅及び他の金属の腐食を抑制する本発明の組合せの能力は、成分単独の限られた抑制効果の点から予想外のことである。以下の実施例は好ましい態様を説明するものであり、本発明の範囲を限定するものではない。

【0051】実験方法

試験電極及びその製造

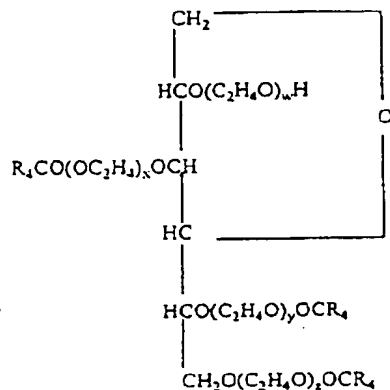
以下の実施例において用いる試験片（電極もしくは試験電極と呼ぶ）はチューブ状のマイルド (C1008 プレーンカーボン) スチールもしくは銅であった。各電極は直径 1/2 インチ (12.7mm)、長さ 1/2 インチ (12.5mm) であった。この電極は炭化珪素 (SiC) 紙で最終粒度 #600 まで磨くことによって製造した。この電極を脱イオン水で洗浄し、次いでアセトンで洗浄し、そして風乾して電気化学測定に用いた。

【0052】各チューブ状の電極を 2 つのテフロン（商標）製のスペーサーによりステンレススチールの試験片ホルダー上に固定した。電極とステンレススチールシャフトの間の環状の隙間にアルミニウム箔を入れ、電氣的に接続した。この試験片ホルダーをテフロンテープ及び

イン酸基である。

【0048】好適なソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体は、以下の構造を有する。

【化 2】



テフロンスリーブにより試験溶液から隔離した。各電極の端をペイント (Microstop) でコートし、隙間の腐食を防いだ。

【0053】電気化学法

種々の表面の腐食防止効果を分析するために、金属電極において電位差動的スキャンを行った。試験は 1000ml のガラスセル内の通気したもしくは脱気した 0.1M の過塩素酸ナトリウム (NaClO_4) 溶液で行った。脱気した溶液における実験では、試験電極を挿入する前に試験溶液を 0 ゲージアルゴンガスで少なくとも 2 時間バージした。通気した溶液における実験では、500rpm の回転速度で回転する円筒形の電極について試験を行った。

【0054】試験溶液の温度は、脱気しながら加熱することにより 150 ° F (65°C) まで高めた（約 20 分かけて）。pH は希水酸化ナトリウムもしくは過塩素酸溶液により 4.0 ~ 9.0 の間の所望の値に調整した。カソード領域からアノード領域まで 0.5 mV / sec の電位差スキャン速度において電位差動的分極を行った。

【0055】分極曲線に基づいて同じ試験条件においてブランク（本発明の腐食防止用組成物を含まない試験溶液）と比較することにより、化学物質の腐食防止特性を調べた。

【0056】実施例 1

図 1 に示すように、本発明によって製造した腐食防止用組成物によって処理した系において腐食防止を与えた。図 1 において用いた Fe11 (ppb) は酸化第一鉄を表す。図 1 に示す試験結果は以下の条件において得られた。微量の過塩素酸ナトリウムを含む脱気したボイラーの模擬凝縮溶液を約 180 ° F (82°C) で 80 ~ 100ml/min において処理装置に供給した。この模擬ボイラー凝縮液の pH は約 5.5 であった。

【0057】図 1 に示すように、鉄は、1 : 1 比のソル

20

30

40

50

ビタンモノステアレートとポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレートからなる腐食防止剤を200ppm加える前には240ppb以上存在していた。5時間未満で、可溶性の鉄濃度は240ppb以上から150ppb未満まで低下した。

【0058】実施例2

図2に示す結果は、1:1比のソルビタンモノステアレートとポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレートからなる腐食防止剤を200ppmではなく60ppm加えることを除き、図1と同様の条件で得られた。図2において用いたFeII(ppb)は酸化第一鉄を表す。図2に示されているように、鉄濃度は約24時間で約240ppbから150ppb未満まで低下した。この鉄の濃度が低いことは腐食率が低いことを示している。

【0059】実施例3

150 ° F (65℃) において0.1M過塩素酸溶液に含浸したマイルドスチール(図3~7)もしくは銅(図8)の磨いたチューブ状試験片を用いて電位差動的分極測定により、本発明の腐食防止作用を示す。0.1M過塩素酸溶液は導電性を高めるために支持電解質として用いた。図3~8は、測定した電流密度に対する加えた電位のプロットである。図3~8において用いた単位は電位(mV)であるE(MV)と電流密度($\mu A/cm^2$)であるI(UA/CM²)である。

【0060】図3を参照し、本発明によって調製した腐食防止剤の存在下での分極曲線を未処理もしくはブランク溶液と比較する。特に、ライン11はブランクもしくは未処理系における電位-電流密度曲線(又は分極曲線)を示している。対照的に、ライン12は、ソルビタンモノステアレートとポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレート(各々30ppm)の1:1ブレンドで処理した後の同じ系における分極曲線を示している。この系のpHは6.5であり、この系は脱気した。ライン12で示す処理した分極曲線はライン11(ブランクを示す)で示される曲線に対し左にシフトし、このことは腐食率が低下したことを示している。

【0061】図4を参照し、ライン11はブランクもしくは未処理系の分極曲線を示している。ライン13は、ポリオキシエチレン誘導体を用いず、30ppmのソルビタンモノステアレートにより処理した後の同じ系の分極曲線を示している。ライン14は、ソルビタンモノステアレートを
40 用いず、30ppmのポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレートにより処理した後の同じ系の分極曲線を示している。

【0062】図4に示す系は図3に示す系と同様であり、6.5のpHを有しかつ脱気した。図3と4を比較すると、ソルビタン脂肪酸エステル(例えばソルビタンモノステアレート)とソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体(例えばポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレート)との組合せ(図4におけるライン12に示されている)が、この2つの成分を別々に用
50

いた処理系において得られた結果(図4におけるライン13及び14)と比較して処理された系において腐食防止に対し相乗効果を与えることが明らかである。

【0063】図4において、ソルビタン脂肪酸エステル(ソルビタンモノステアレート)を単独で用いた処理は、未処理系(ライン11で示される)と比較して、特にカソード領域において腐食防止をいくらか示している(ライン13で示されている)。同様に、ポリオキシエチレン誘導体(ポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレート)を単独で用いた処理は、未処理系(ライン11で示される)と比較して、主にカソードにおいていくらか腐食防止を示している(ライン14でしめされている)。対照的に、ソルビタン脂肪酸エステルとソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体との組合せを用いた処理(図4におけるライン12に示されている)が、カソード領域とアノード領域の両方において(アノード領域の方が顕著である)腐食防止を示している。従って、2つの界面活性剤の一方を単独で用いた系の処理はいくらか腐食防止を示したが、2つの界面活性剤の組合せを用いた処理は、相乗的な、アミンを含まない腐食防止を与えている。

【0064】実施例4

図5を参照し、ライン16は、脱気条件で4.0のpHにおいて実施例3に記載の同様の試験溶液(150 ° Fの0.1M過塩素酸)において、1:1の比のソルビタンモノステアレートとポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレート(各々30ppmの濃度)で処理した系の分極曲線を示している。比較において、ライン15は腐食防止剤を加えないことを除き、同じpHレベルの同じ系を示している。30ppmのソルビタンモノステアレートと30ppmのポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレートの組合せが脱気条件において、4.0のpHで有効であることが明らかである。脱気条件において4.0のpHで、アノードにおける腐食防止はカソードにおける腐食防止よりも顕著であった。図6において、脱気条件において9.0のpHで、処理をまったく行わない分極曲線(ライン17で示される)を上記組合せの処理を行ったもの2回の結果(ライン18及び19で示される)と比較する。図6に示されるように、9.0のpHにおいて良好なアノードにおける腐食防止が観察される。ライン18と19の間の一致性に示されているように、この実験において優れた再現性が観察された。

【0065】実施例5

図7及び8に示されているように、30ppmのソルビタンモノステアレートと30ppmのポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレートの使用は、空気飽和もしくは通気した系においてスチール及び銅電極の両者における腐食防止において有効である。図7及び8により表される実験は、150 ° Fにおいて500rpmの回転速度で回転する円筒形の電極を用いて行った。図7に示す系はミッドス

チール電極であり、図8に示す系は銅電極である。

【0066】まず図7を参照し、ライン20は腐食防止剤を加えない、6.5のpHレベルの系を示している。対照的に、ライン21は、30ppmのソルビタンモノステアレートと30ppmのポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレートで処理した、6.5のpHレベルの系を示している。ライン20とライン21の比較により、通気した条件において腐食防止剤の存在下でアノードの溶解が減少していることから、腐食防止剤がアノードの腐食防止剤として機能していることが示される。ライン22は腐食防止剤を加えない、9.0のpHレベルにおける同じ系を示している。対照的に、ライン23は30ppmのソルビタンモノステアレートと30ppmのポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレートで処理した、9.0のpHレベルの系を示している。腐食防止剤の存在においてアノードの溶解が低下し、このことは界面活性剤の組合せが通気条件においてアノードの腐食防止剤であることを示している。6.5のpHにおけるこの組成物の腐食防止効果は、9.0のpHにおける腐食防止効果よりも顕著である。

【0067】図8を参照し、ライン24は、腐食防止剤を加えず、銅電極を用いた6.5のpHの系を示している。ライン25は30ppmのソルビタンモノステアレートと30ppmのポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレートで処理した、6.0のpHレベルの同じ系を示している。通気条件においてTafel分極法により腐食の低下が観察された。

【0068】図3～8に示されているように、ソルビタン脂肪酸エステルとソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体の組合せは、通気及び脱気条件において様々なpHレベルでスチール及び銅に対して腐食防止を示した。ソルビタン脂肪酸エステルは毒性が低くかつアミンを含まないと考えられているので、この両方の化合物は医薬品、食品製造、及び飲料産業において許容されることが考えられる。

【0069】好適なソルビタン脂肪酸エステルは、以下の商標として販売されている。SPAN60及びARLACEL 60(ソルビタンモノステアレート)、SPAN 20及びARLACEL 20(ソルビタンモノラウレート)、SPAN 40及びARLACEL 40(ソルビタンモノパルミテート)、SPAN 65(ソルビタントリスステアレート)、SPAN 80及びARLACEL 80(ソルビタンモノオレエート)、ARLACEL C及びARLACEL 83(ソルビタンセスキオレエート)、並びにARLACEL 85(ソルビタントリオレエート)。

【0070】好適なソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体は、以下の商標として販売されてい

る。TWEEN 20(ポリオキシエチレン20ソルビタンモノラウレート)、TWEEN 21(ポリオキシエチレン4ソルビタンモノラウレート)、TWEEN 40(ポリオキシエチレン20ソルビタンモノパルミテート)、TWEEN 60(ポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレート)、TWEEN 61(ポリオキシエチレン20ソルビタンモノステアレート)、TWEEN 65(ポリオキシエチレン20ソルビタントリスステアレート)、TWEEN 80(ポリオキシエチレン20ソルビタンモノオレエート)、TWEEN 81(ポリオキシエチレン5ソルビタンモノオレエート)、及びTWEEN 85(ポリオキシエチレン20ソルビタントリオレエート)。

【0071】1種以上のソルビタン脂肪酸エステルと1種以上のソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレン誘導体の組合せも同様に有効な腐食防止性を与えると考えられる。また、ポリオキシエチレン誘導体以外のソルビタン脂肪酸エステルの誘導体も本発明の界面活性剤の1つとして用いてよいと考えられる。

【0072】この好ましい態様に対して種々の改良を行ってよいことは当業者には明らかであろう。そのような改良は、本発明の範囲から離れることなく、本発明の組成物、操作等に行ってよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により製造した腐食防止剤により処理した系の可溶性の鉄のレベルの時間に対する低下を示すグラフである。

【図2】本発明により製造した腐食防止剤により処理した系の可溶性の鉄のレベルの時間に対する低下を示すグラフである。

【図3】本発明により製造した腐食防止剤により処理した系の腐食防止効果を示すグラフである。

【図4】腐食防止剤の個々の成分で別個に処理した系と本発明により製造した組合せた成分により処理した系の2つの系と、未処理の系の分極曲線を示すグラフである。

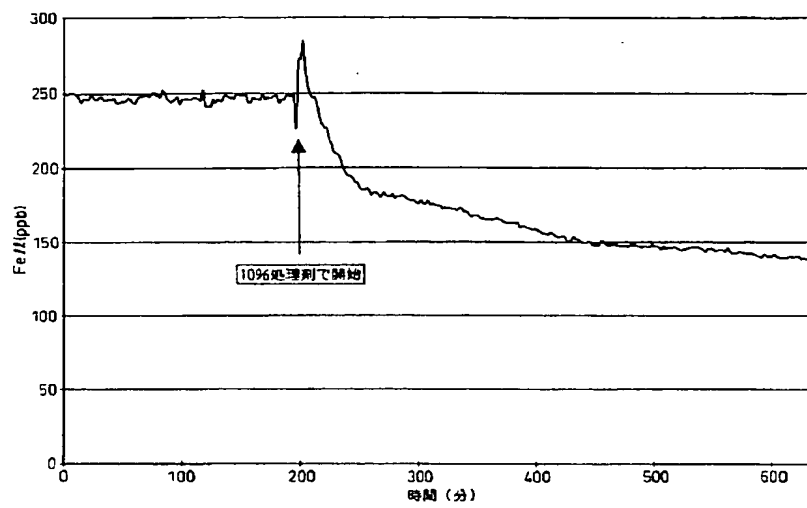
【図5】4.0のpHにおいて脱気条件における、本発明により製造した腐食防止剤の特性を示すグラフである。

【図6】9.0のpHにおいて脱気条件における、本発明により製造した腐食防止剤の特性を示すグラフである。

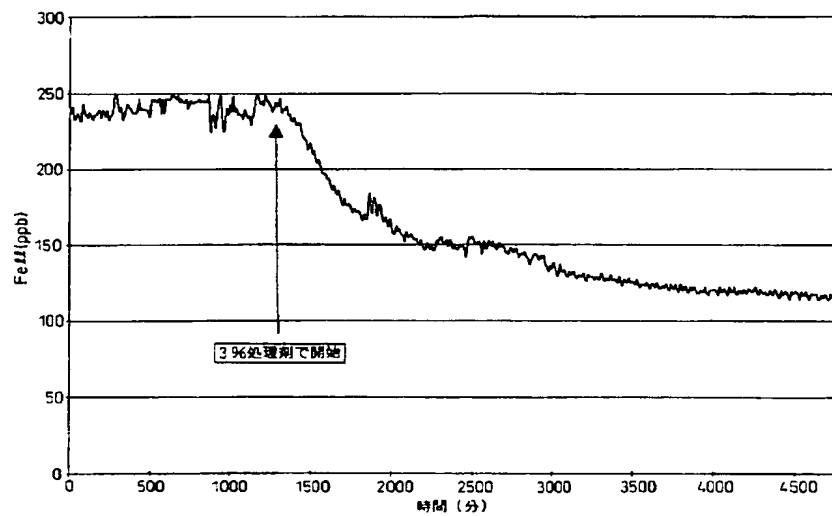
【図7】回転する電極を用いて種々のレベルのpHで通気条件における、マイルドスチール電極に対する本発明により製造した腐食防止剤の特性を示すグラフである。

【図8】回転する電極を用いて通気条件における、銅電極に対する本発明により製造した腐食防止剤の特性を示すグラフである。

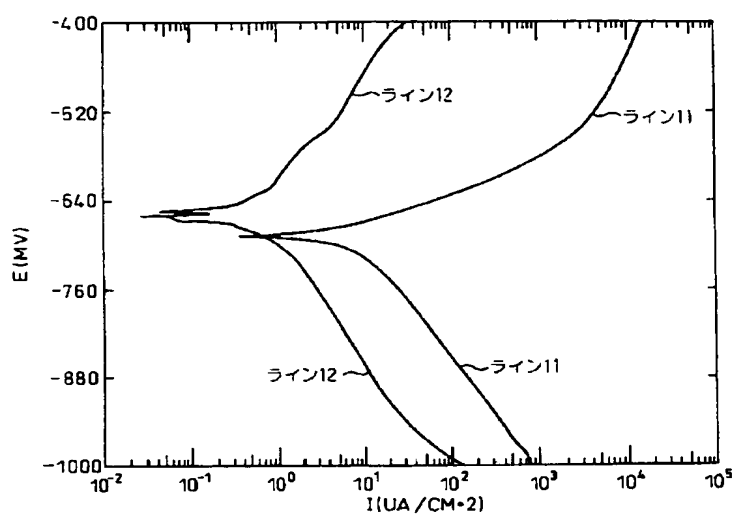
【図1】



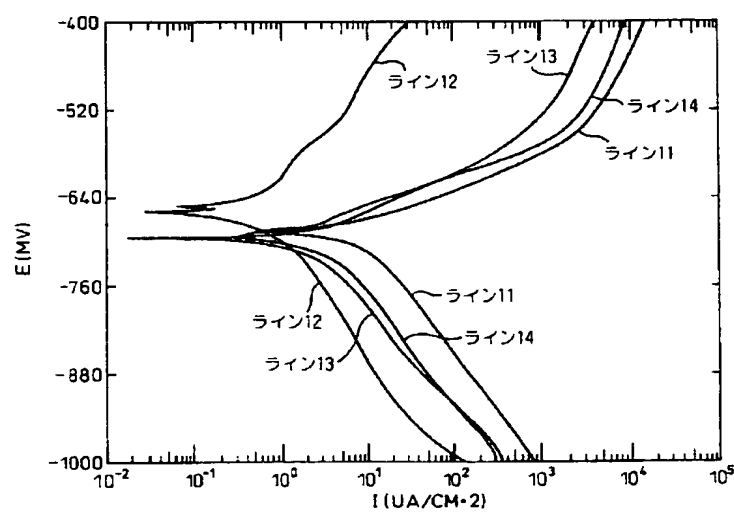
【図2】



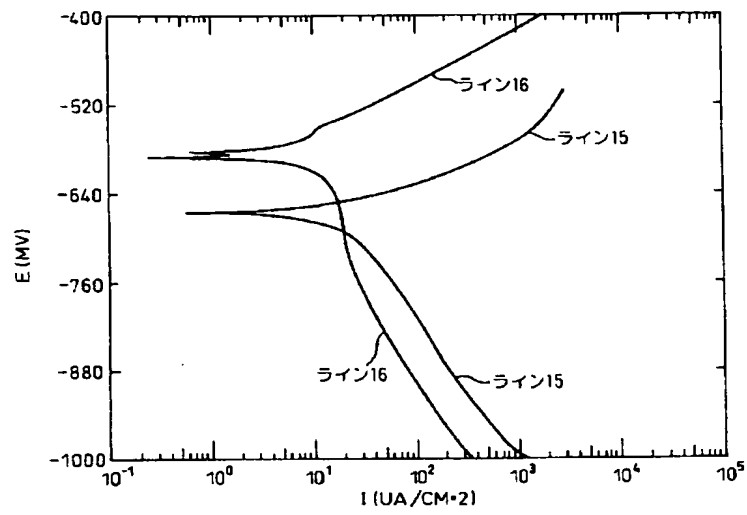
【図3】



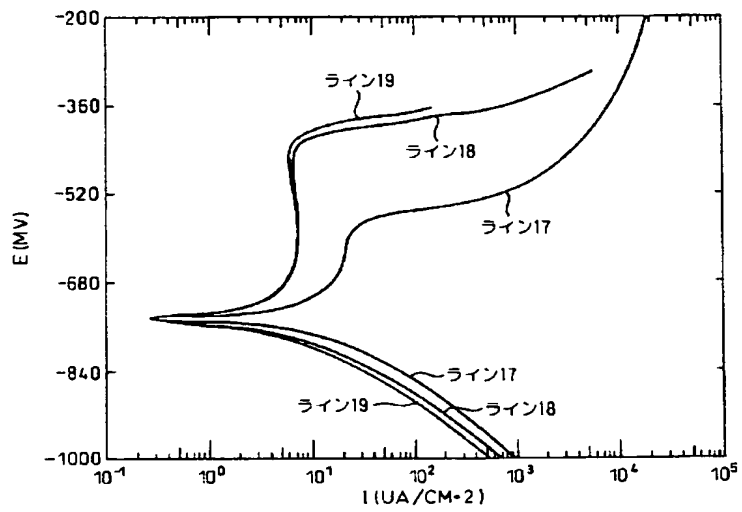
【図4】



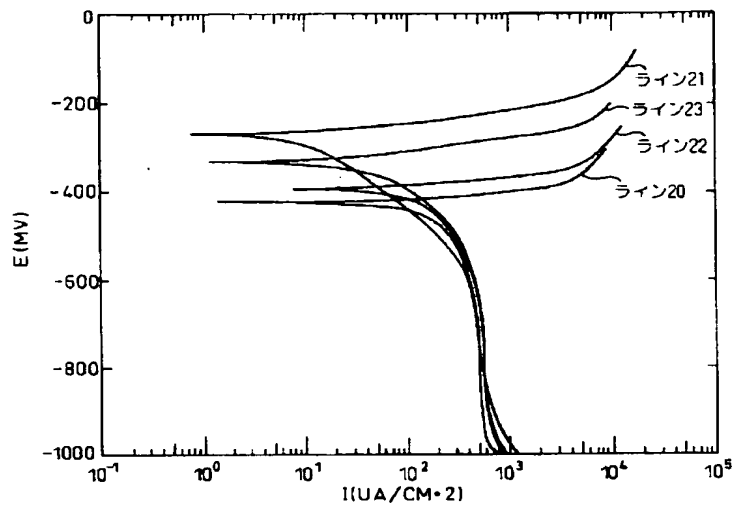
【図5】



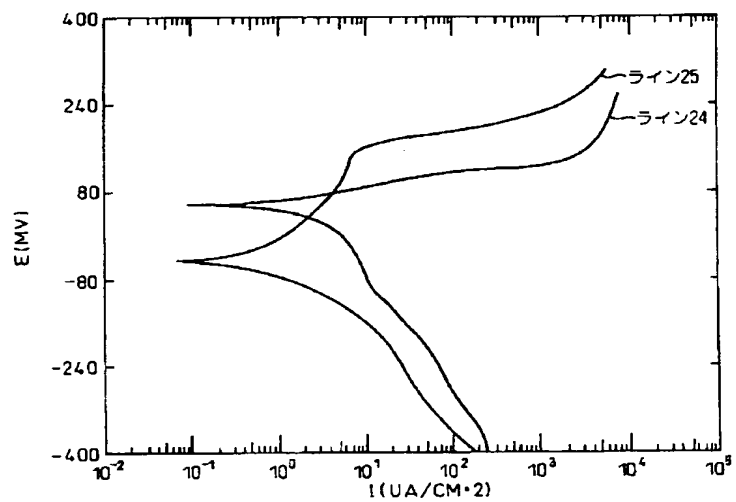
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 ズーユー チェン
 アメリカ合衆国、イリノイ 60532、 マ
 ーク カレー コート 2613

(72)発明者 クリストファー シー、 タワリー
 アメリカ合衆国、イリノイ 60532、 ラ
 イル オークウッド ドライブ ナンバー
 3エフ 6010